PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-262594

(43) Date of publication of application: 22.11.1991

(51)Int.CI.

C02F 1/72 C02F 3/12 C02F 9/00 G03C 5/00

G03C 5/31 G03C 5/395

(21)Application number: 02-060295

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

12.03.1990

(72)Inventor: TAKAHASHI ATSUKO

MIYAZAKI HIDEO

(54) TREATMENT OF PHOTOGRAPHIC WASTE LIQUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently lower COD value and BOD value by previously oxidizing and decomposing the photographic waste liquid wherein the concn. of bromide ions is ≥0.1g/l and BOD/COD value is ≤1.0 by iron powder and aqueous hydrogen peroxide and thereafter performing biological treatment.

CONSTITUTION: The pH of the photographic waste liquid wherein the concn. of bromide ions is ≥0.1g/l and BOD/COD value is ≤1.0 is preferably regulated to about 7 or below. After iron powder is added thereto and the mixture is agitated, hydrogen peroxide is continuously added at about 5ml−5l per waste liquid 1l to oxidize the waste liquid. After oxidative reaction is completed, an alkali agent is added to regulate the pH to about 6.5 or more and the mixture is agitated for a specified time. Thereafter a polymeric flocculant is added and suspended solid is flocculated and settled and thereafter this ppt. is filtered and separated. Then biological treatment such as activated sludge treatment is performed and thereby clarified water wherein COD and BOD are lowered can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

®日本国特許庁(JP)

平3-262594 ⑫公開特許公報(A)

®Int. Cl. ⁵		識別配号	庁内整理番号	❸公開	平成3年(19	91)11月22日
C 02 F	1/72 3/12	Z V N	6816-4D 7824-4D 7824-4D			
G 03 C	9/00 5/00 5/31 5/395	A A	6647-4D 8910-2H 8910-2H 8910-2H 8910-2H	青求 未請求 旨	請求項の数 1	(全7頁)

写真廃液の処理方法 60発明の名称

> 頭 平2-60295 20特

顧 平2(1990)3月12日 22出

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会 @発明 者 髙

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会 男 英 明 @発

社内

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式 の出 顋 人

会社

/ 発明の名称 写真廃液の処理方法

ュ 特許請求の範囲

Br ロイオン濃度が 0 . / g / l 以上、BOD/ COD比/.O以下の写真廃液中の被鍛化性物質 を生物処理するに際し、前処理として、鉄粉と過 酸化水素水を用いた酸化分解を行うことを特徴と する写真廃液の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、写真処理廃液の処理方法に関するも ので、詳しくは高いCOD値を有する写真廃液を 無害化する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、写真廃液の処理方法としては、活性汚泥 法(例えば、特公昭生ノーノュタ43号及び特公 昭よノーフタよる号等)、蒸発法(特開昭49-89347号及び特公昭56-33996号等)、 電解酸化法(特開昭49-119488号、特公 昭よまー4ま478号等)、イオン交換法(特公

昭まノー37704号、特公昭よ3一383号等)、 逆浸透法(特開昭30-22463号等)、化学 的処理法(特開昭33一/2/52号、特公昭5 7-37396号、特開昭61-241746等) が知られているが、それぞれ以下の根を欠点を持 つている。

活性汚泥法については、BOD/COD値が1. O以下とかなり小さい写真廃液を処理しようとす る場合、相当な希釈を必要とし、しかも、その COD除去率は50%以下にすぎなく満足のいく 方法ではない。

電解酸化法は、設備費が高く、電極がすぐに汚 染される。イオン交換法及び逆浸透法は、濃厚な 写真廃液に対しては樹脂及び膜の疲労が大きく、 すぐに使用不可となる。更に化学処理法は、過酸 化水素、過硫酸塩、過ハロゲン酸塩、亜ハロゲン 酸及び次亜ハロゲン酸添加による処理法が知られ ているが、高いCOD濃度を有する写真廃液に対 してはどれも処理効率が極めて悪く、常に必要以 上に過剰の薬剤を使用することになる。

(本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、 Br イオン濃度が0、/g / &以上、BOD/COD値が1、0以下の写真 廃液を処理するに際し、 Br イオンの影響をう けることなく、 廃液成分を散化分解し、 **値**めて高 度の処理水を得ることである。

(課題を解決するための手段)

トである。従つてこの処理液を生物処理すると COD、BOD値の低減した極めて高度を処理液 を得ることができる。従つて、鉄粉法は、生物処理の前処理としては最適な酸化法であり、両者を 組み合わせることにより今までにない高度な写真 腐液処理を実現することができる。

本発明において用いる鉄粉としては公知のものはいずれも使用することができる。好ましくは銅の共存下で用いることであり、例えば銅を被膜した鉄粉(銅被膜鉄粉)は本発明の目的により好ましいものである。ここで被膜する割合としてはよっまの多程度のものが好ましい。このような銅被膜鉄粉を用いる方法は写真処理廃液とりわけカラー写真用処理廃液(例えば、pーフェニレンジアミン系発色現像主薬、有機金属鉄備塩などを含有した廃液)に対して有効である。

本発明の対象とする写真隔蔽としては、前述の 如く Br^{Θ} 濃度 o . / g / ℓ 以上、 B O D / COD 比 / . o 以下のものが有効であるが、 Br^{Θ} 濃度 としては特に o . s g / ℓ 以上、また B O D /

本発明者らは、種々の検討を行つた結果、以下 の手段を用いることにより、本発明の目的が効果 的に選成できることを見い出した。

すなわち、写真隔液を生物処理するに際し、前 処理として、鉄粉と過酸化水素水を用いた酸化分 解を行うことを特徴とする写真隔液の処理方法で ある。

COD比としては 0 . 8 以下、特に 0 . 6 以下の マ真廃液が本発明の方法に適している。

次に本発明の処理工程について説明する。

- (1) 写真廃液のp Hを好ましくは7以下にたるように調整する。より好ましくは1~3とする。 ことで用いる酸としては塩酸、硫酸、硝酸のいすれでもよい。また写真廃液のCOD濃度は、好ましくは1000~150、000ppm、より好ましくは1000~12、000ppm に希釈した液を用いるのがよい。
- (2) 次に鉄粉(例えば鋼被膜鉄粉)を加えて攪拌 する。この際、必要あれば液温を30°C以上 に加温して消泡剤を加える。ここでシリコーン 系乳液等の消泡剤を用いることによつて発泡な どを防止することができる点で好ましい。
- (3) 次に過酸化水素を連続的に添加する。なお、 添加量は廃液のCOD機度により異なるが、廃 液/ ℓ 当り s m ℓ ~ s ℓ 程度用いることが好ま

またとの酸化反応時間は通常30分~110

分である。

- (4) 酸化反応終了後、アルカリ剤を加えて好ましくはpH6.5以上、より好ましくは8.5以上とする。アルカリ剤としては苛性ソーダ又は 消石灰成いはその混合液、好ましくは消石灰を ミルク状にして加えるのが処理効率を良くし襲 毎を疎める。
- (5) 一定時間(例えば / o~3 o 分間)提拌後、 高分子凝集剤を添加して凝集させ、提拌を停止 して沈降徒尹過分離を行う。

とれらの一連の操作は連続式あるいは回分式 装置で自動的に行なわれる。

(6) しかる後、生物処理(例えば活性汚泥処理) を行うことで、COD、BODを低減させた情 健水を得ることができる。

なお、本発明における生物処理としては活性汚 泥法、ラグーン法、散水**沪**床法、回転円板法、そ の他の生物的接触酸化法などがある。

とれら生物処理のより具体的方法については、 「活性汚泥法の維持管理技術」桜井敏郎、須藤隆

また本発明で使用する鉄粉は市販されており、例えば和光純楽餅から入手できる。

また本発明で用いられる高分子聚集剤としては アニオン、ノニオン、カテオンの電荷をもつもの がある。とれらは反対イオンに帯電する水中の懸 概粒子の表面電荷を中和し個々の粒子を不安定化 させて聚結現象を促進する。次いで活性官能基に より粒子への吸着が起こり粒子間の架橋効果によ つて懸凋粒子の聚集へと進み、さらに巨大なフロ ックの形成を促進する。高分子聚集剤の材質とし ではアクリルアミドやアクリル酸を共重合したも のが汎用される。

本発明の方法に用いられる写真魔液としては、 ハロゲン化銀感光材料を現像処理したときに生じる処理液である。ととで感光材料としてはカラー 感光材料の他黒白感光材料がある。例えばカラー ペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネ ガフイルム、カラー反転フイルム、映画用ネガも しくはポジフイルム、直接ポジカラー感光材料な どの他に、Xレイフイルム、印刷用感光材料、マ 一監著(科学技術開発センター刊)、「新しい活性 行配法」橋本奨、須藤隆一編著(産業用水調査会刊)などに記載されている。

とのように銅被膜鉄粉を用いた強力な酸化方法 によれば、従来の酸化方法より生物分解しやすい 被が得られるため、COD、BODの生物による 更える低減が効率よく進む。

なお、酸化処理の後にアルカリ性下で行う高分子を集剤による沈降は鉄成分の除去にの効果をものであるが、鉄除去法については特開昭 5 の一 8 5 5 6 9 、 特開昭 5 3 - 7 5 5 8 6 9 、 特開昭 5 6 - 9 5 3 9 7 6 6 9 8 6 8 6 9 8 6 9 8 6 8 6 9 9 5 8 8 6 8 6 9 9 5 8 8 6 8 6 9 9 5 8 8 6 8 6 9 9 5 8 8 6 8 6 9 9 5 8 6 8 6 9 9 5 8 6 8 6 9 9 5 8 6 8 6 9 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6 8 6 9 5 8 6

イクロフイルム、撮影用黒白フイルムなどを挙げることができる。

また、現像処理に用いられる処理液としては以 下のものを挙げることができる。

感光材料の現像処理に用いる発色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を主薬を色現像を表発をしている。

は芳香族第一般である。これの合物を対してはカーンのではカーンではカーンでは、カーンではカーンではカーンではカーンではカーンではカーンではカーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンが、カーンでは、カーンでは、塩酸塩のは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、カーンでは、塩酸塩のは、カーンでは、カ

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸

塩もしくはリン酸塩のようなPH級衝剤、臭化物 塩、灰化物塩、ペンズイミダゾール類、ペンゾチ アソール類もしくはメルカプト化合物のような現 像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般 的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミ ン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒド ラジン類、フエニルセミカルパジド類、トリエタ ノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエ チレンジアミン(1.4ージアザビシクロ〔2. 1、2〕オクタン)類の如き各種保恒剤、エチレ ングリコール、ジエチレングリコールのような有 機密剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリ コール、四級アンモニウム塩、アミン類のような 現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、 ナトリウムボロンハイドライドのようなカプラセ 剤、ノーフエニルーまーピラゾリドンのようた補 助現像主楽、粘性付与剤、アミノポリカルポン酸、 アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホ スポノカルポン酸に代表されるような各種キレー ト剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリ

りょし以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度 を低減させておくことによりまののml 以下にす ることもできる。補充量を低減する場合には処理 槽の空気との接触面積を小さくすることによつて 液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。 また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段 を用いることにより補充量を低減することもでき る。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。 課白処理は定着処理と同時に行なわれてもよい。更 にの理理を増加し、個別に行なわれてもよい。更 に処理の迅速化を図るため、変白処理を悪力を 処理する処理すると、では、一型を を受着が、でいると、ではでは、 を受けることをできるとは、一型でを では、例えば、「ローンで、のののでは、 のののでは、のののでは、 のののでは、のののでは、 のののでは、のののでは、 のののでは、 ののでは、 ののでは ロ三酢酸、ジェチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、ノーヒドロキシエチリデンーノ、ノージホスホン酸、ニトリローN、N、Nートリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンーN、N、ハイ・テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミンージ(ローヒドロキシフエニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常無白現像を行つてから発色現像する。この無白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、ノーフェニルー3ーピランリドンなどの3ーピランリドン類またはNーメチルーpーアミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の無白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

とれらの発色現像液及び無白現像液のpHは9 ~/2であるととが一般的である。またとれらの 現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料 にもよるが、一般に感光材料/平方メートル当た

ム酸塩;鉄(Ⅲ)もしくはコバルト(Ⅲ)の有機 錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレ ントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四 酢酸、メチルイミノ二酢酸、1.3ージアミノプ ロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢 酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエ ン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩:過硫酸塩; 臭素酸塩;過マンガン酸塩;ニトロベンゼン類な どを用いることができる。これらのりちエチレン ジアミン四酢酸鉄(Ⅱ)錯塩を始めとするアミノ ポリカルポン酸鉄(Ⅲ)錯塩及び過硫酸塩は迅速 処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに アミノポリカルポン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液にお いても、震白定着液化おいても特に有用である。 とれらのアミノポリカルポン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用 いた顔白液又は顔白定着液のpHは通常よっょ~ 8 であるが、処理の迅速化のために、さらに低い pHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促逸剤を使用することができる。

有用な額白促進剤の具体例は、次の明細書に記載 されている:米国特許第3,893,858号、 西独特許第1,290,812号、特別昭33-タよ、630号、リサーチ・デイスクロージャー **ルノフ、ノユタ号(ノタフま年7月)などに記載** のメルカプト基またはジスルフイド結合を有する 化合物:特開昭30一140,119号に配敷の チアゾリジン誘導体:米国特許第3,706,ま 6 / 母に記載のチオ尿素誘導体:特開昭 5 8 - / 6,235号に記載の沃化物塩;西独特許第2, 748、430号に記載のポリオキシエチレン化 合物類:特公昭44-8836号配載のポリアミ ン化合物:臭化物イオン等が使用できる。なかで もメルカプト基またはジスルフイド基を有する化 合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米 国特許第3、893、888号、西独特許第1、 290、812号、特開昭33-95、630号 に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4. **よよる、834号に記載の化合物も好ましい。と** れらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮

5の漂白促進剤は特に有効である。 定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、 チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化

影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれ

物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使 用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが 最も広範に使用できる。潔白定着液の保恒剤とし ては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、スルフイン酸類あ るいはカルポニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、 脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが 一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材 料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、 用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、 向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によ つて広範囲に設定し得る。とのうち、多段向流方 式における水洗タンク数と水量の関係は、

Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第 6 4 巻、P. 2 4 8 - 2 5 3 (/ 9 5 5 年 5 月号)

に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗 水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水 の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、 生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が 生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、 とのような問題の解決策として、特開昭61-1 31,634号に記載のカルシウムイオン、マグ オシウムイオンを低波させる方法を極めて有効に 用いることができる。また、特開昭より一8.5 4 2 号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベ ンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウ ム等の塩素系殺菌剤、その他ペンゾトリアゾール 等、堀口傳著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会 編「微生物の敵菌、殺菌、防御技術」、日本防菌 防黴学会器「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を 用いるとともできる。

感光材料の処理における水洗水のpHは、4-タであり、好ましくはよー&である。更に、感光 材料は、上配水洗に代り、直接安定液によつて処 理することもできる。とのような安定化処理にお いては、特開昭より一8、よ43号、よ8一14。 834号、60-220,345号に記載の公知 の方法はすべて用いるととができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理す る場合もあり、その例として、撮影用カラー感光 材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界 面活性剤を含有する安定裕を挙げることができる。 この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加える こともできる。

使用済処理廃液は、通常銀回収を行なつてから 前述の如き処理をほどとす。場合によつては鍛回 収することなく前述の如き処理をほどこしてもよ

また、前述の如き処理をほどとすに際しては現 像液、漂白液、定着液、漂白定着液、水洗水、安 定液などの混合液としてから行なつてもよいし、 現像液、頭白液、定潜液などと水洗水、安定液な どと分離して前者に本発明の方法の処理をほどと してもよい。

(実施例)

次に実施例をもつて、本発明を更に詳細に説明 する。

実施例 /

① 鉄粉法による処理

写真廃液(カラー写真処理用キット C N ー / 6、C P ー 4 3 の現像液、漂白液、定着液、水洗液及び白黑写真処理用キット G R D、 R D ー II の現像液、定着液の廃液を混合したもの)を C O D 値約 / 0 0 0 0 p pm になるように希釈したものを原水として処理した。この時の Br ー イオン濃度は 0 . 8 g / 6 であつた。

この原水 s o o m l をピーカーにとりこれに硫酸を添加してp H z とした後、充分な攪拌をしながら銅被膜鉄粉を / g 添加した。次に 3 s 多過酸化水素水を初期 C O D値に対し 2 当量になるように添加後、引続き 6 o 分間攪拌した。その後 流石灰を添加してp H g とし、 / o 分間攪拌後、高分子凝集剤を添加して凝集した後これを严過した严液を分析した結果を表/一①に示す。なお、Fe

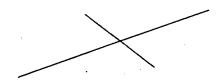
(比較例2)

① NaOCL酸化法による処理

写真魔液をCOD値約10000ppm になるように希釈したものを原水として処理した。この原水100mℓをとりpHを11にしてNaOCℓ 容液を初期COD値に対して2当量になるように添加した。その後塩化カルシウムを10g/ℓになるように添加し、緩集剤を加え鉄を沈殿させ、ア過した液を分析した。結果を表1一⑤に示す。

② 活性污泥処理

NaOCO酸化した処理水をCOD値約800 ppm になるように希釈した後、活性汚泥処理を行つた。 結果を表!一個に示す。



 ${\it ECu}$ について漫度測定したところ ${\it Fe}$ 優度 ${\it J}$ ${\it ppm}$ 以下、 ${\it Cu}$ 優度は検出限界以下であつた。

② 括性舟配処理

鉄粉法による処理水をCOD値約800 ppm になるように希釈した後、活性所配処理を行つた。 結果を扱!-②に示す。

(比較例/)

① フェントン酸化法による処理

写真廃液をCOD値!のののppmになるように希釈したものを原水として処理した。との原水 200mlにリン酸を添加してpHを3にした後、硫酸第一鉄を5g添加した。次に充分攪拌を行いつつ、3よ易過酸化水素水を初期COD値に対しよ当量になるように添加し、その後アルカリを加えpH!のとし、鉄を沈殿させ、これを严過した严液を分析した結果を表!一③に示す。

② 活性汚形処理

フェントン酸化法による処理水をCOD値約8 ののppmになるように希釈した後、活性汚死処理 を行つた。結果を表!一④に示す。

(単位 mg/8)

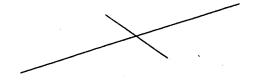
	_	本発明		比較例-/		比較例2	
		0	2	9	•	(5)	6
	原水	鉄粉法 処理水	鉄粉 法一括性	フェントン法 処理水	フェントン法一括性 形成 処理水	NaOCC法 処理水	NaOCL法一活性所视 処理水
СОД	8290	1680	148	3070	33/	6890	<i>432</i>
вор	5000以上	2 5 2 0	3.2	4830	203	505	393
BOD/COD	0.6以下	1.5	_	0.9	-	0.1	. –

本発明(表/一②)、比較例/(表/一④)かよび比較例2(表/一⑥)の数値から、本発明はCOD、BOD値の低減に非常に有効であるととがわかる。

また、鉄粉法処理水化おけるBOD/COD値 はフェントン法、NaOCU法よりも大きく、生物が 分解しやすいものが多量に生成していると考えら れ、このことからも、本発明における鉄粉法酸化 と生物処理の組み合せが有効であることが示され る。

奥施例 2

実施例/で用いた写真廃液の Br イオンの機 度を変えて処理した。化学酸化処理と生物酸化処理は実施例/と同様の方法で行つた。結果を表 2 に示す。



ヌ ユ (単位 mg/ℓ)

原水中のBr 養度	-1オン g / l	0	0.01	0.1	,
鉄 粉 法	СОР	50以下	97	155	183
生物処理	вор	/ 0以下	s 2	61	68
フェントン法	COD	50以下	143	230	35/
生物処理	вор	/ 0以下	64	72	176

(本発明の効果)

本発明の写真廃液の処理方法を用いると、Brーイオン機度が高くBOD/COD値の小さい写真 廃液でもCOD値及びBOD値を高度に低減した 処理水にすることができる。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社